

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-292558

(43)Date of publication of application : 05.11.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/00  
B41N 1/14  
G03F 7/027  
G03F 7/11

(21)Application number : 08-025241

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.02.1996

(72)Inventor : ISONO MASANAO  
BABA YUZURU  
IKEDA NORIMASA

(30)Priority

Priority number : 07 33541 Priority date : 22.02.1995 Priority country : JP

(54) PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE, ITS PRODUCTION AND PLANOGRAPHIC PRINTING MASTER PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently render a printing plate to be ink-repellent with a small supply amt. of damping water by forming a nonpicture part comprising a hydrophilic swellable layer in such a manner that the nonpicture part has a phase separation structure of two phases essentially comprising a hydrophilic polymer and hydrophobic polymer, respectively.

CONSTITUTION: A nonpicture part comprising a hydrophilic swellable layer has a phase separation structure of two phases essentially comprising a hydrophilic polymer and a hydrophobic polymer, respectively. The hydrophilic polymer is a water-soluble polymer, pseudo water-soluble polymer or water-swellable polymer, and for example, a natural polymer such as starch-acrylonitrile-based grafted polymer hydrolysate and synthetic polymer such as polyvinyl alcohol can be used. As for the hydrophobic polymer, a polymer essentially comprising a water-based emulsion is preferable, and for example, vinyl polymer latex, conjugate diene polymer latex, water-based or water-dispersed polyurethane resin can be used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3036425

[Date of registration] 25.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 9 2 5 5 8

(43) 公開日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 1 月 5 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/00	503		G03F 7/00	503
B41N 1/14			B41N 1/14	
G03F 7/027	511		G03F 7/027	511
7/11			7/11	

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 O L (全 1 8 頁)

(21) 出願番号	特願平 8 - 2 5 2 4 1	(71) 出願人	0 0 0 0 0 3 1 5 9 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
(22) 出願日	平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 2 月 1 3 日	(72) 発明者	磯野 正直 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平 7 - 3 3 5 4 1	(72) 発明者	馬場 譲 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平 7 ( 1 9 9 5 ) 2 月 2 2 日	(72) 発明者	池田 憲正 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		

(54) 【発明の名称】 平版印刷版、その製造方法および平版印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】 効率良くインキを反撥することができる平版印刷版原版を得る。

【解決手段】 本発明は、基板上の非画線部に対応した部分に親水性膨潤層をそなえ、該親水性膨潤層が親水性および疎水性ポリマからなる相分離構造を有し、インキを反撥することを特徴とする平版印刷版に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性膨潤層からなる非画線部が少なくとも親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相の少なくとも 2 相から構成された相分離構造を有することを特徴とする平版印刷版。

【請求項 2】 疎水性ポリマが水性エマルジョンから主として構成されることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版。

【請求項 3】 疎水性ポリマが共役ジエン系化合物を含有するラテックスから主として構成されることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版。

【請求項 4】 親水性膨潤層の吸水率が 1 0 ～ 2 0 0 0 % であることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版。

【請求項 5】 疎水性ポリマが親水性膨潤層中 6 0 ～ 9 5 重量 % であることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版。

【請求項 6】 基板上に、親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相の少なくとも 2 相から構成された相分離構造を有する親水性膨潤層を備えた感光性平版印刷版原版の版表面に活性光線を照射することを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版の製造方法。

【請求項 7】 基板上に、親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相の少なくとも 2 相から構成された相分離構造を有する親水性膨潤層を備えた平版印刷版原版。

【請求項 8】 疎水性ポリマが水性エマルジョンから主として構成されることを特徴とする請求項 7 記載の平版印刷版原版。

【請求項 9】 疎水性ポリマが共役ジエン系化合物を含有するラテックスから主として構成されることを特徴とする請求項 7 記載の平版印刷版原版。

【請求項 1 0】 親水性膨潤層の吸水率が 1 0 ～ 2 0 0 0 % であることを特徴とする請求項 7 記載の平版印刷版原版。

【請求項 1 1】 疎水性ポリマが親水性膨潤層中 6 0 ～ 9 5 重量 % であることを特徴とする請求項 7 記載の平版印刷版原版。

## 【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は平版印刷版に関するものであり、特に現像処理が簡便で、不感脂化処理を行なうことなく高いインキ反撥性を有し、湿し水として純水を使用できる新規な感光性平版印刷版原版から作製することのできる平版印刷版に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 平版印刷とは、画線部と非画線部とを基本的にほぼ同一平面に存在させ、画線部をインキ受容性、非画線部をインキ反撥性として、インキの付着性の差異を利用して、画線部のみにインキを着肉させた後、

紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方式を意味する。またこのような平版印刷には通常、P S 版が用いられる。

【 0 0 0 3 】 ここで言う P S 版とは、下記のことを意味する。

【 0 0 0 4 】 すなわち、米澤輝彦著「P S 版概論」

(株)印刷学会出版部(1993) p 18～p 81に記載されているように、親水処理されたアルミニウム基板上に親油性の感光性樹脂層を塗布し、フォトリソグラフィの技術により画線部は感光層が残存し、一方非画線部は上記したアルミ基板表面が露出し、該表面に湿し水層を形成してインキ反撥し、画像形成する水あり P S 版と、湿し水層の代わりにシリコーンゴム層をインキ反撥層として用いる水なし P S 版、いわゆる水なし平版である。

【 0 0 0 5 】 ここで言う水なし平版とは、非画線部がシリコーンゴム、含フッ素化合物などの通常平版印刷で用いられる油性インキに対してインキ反撥性を有する物質からなり、湿し水を用いずにインキ着肉性の画線部との間で画像形成し、印刷可能な印刷版を意味する。

【 0 0 0 6 】 前者の水あり P S 版は実用上優れた印刷版で、支持体に通常アルミニウムが用いられ、該アルミニウム表面は保水性を有するとともに印刷中に親油性の感光性樹脂層が該表面から剥離脱落しないように感光層との接着性に優れている必要があった。そのため、該アルミニウム表面は通常砂目立てされ、さらに必要に応じてこの砂目立てされた表面を陽極酸化するなどの処理が施され、保水性の向上と該感光性樹脂層に対する接着性の補強が計られてきた。また、該感光性樹脂層の保存安定性を得るために該アルミニウム表面はフッ化ジルコニウム、ケイ酸ナトリウムなどの化学処理が一般的に施されている。

【 0 0 0 7 】 このように水あり P S 版は製造工程が複雑であり、その簡易化が望まれていたが、該版の優れた印刷特性(耐刷性、画像再現性など)から広く使用されている。

【 0 0 0 8 】 上記問題を解決すべく、アルミニウム基板と同等もしくはそれ以上の印刷特性を有し、しかも材料コストが安くかつ簡易な製造工程によるアルミニウム基板とは異なる新規な平版材料の提案がある。例えば、特公昭 5 6 - 2 9 3 8 号公報においては、アルミニウム基板に代えて親水性高分子材料からなるインキ反撥層を塗設した支持体を用い、該支持体上に感光層を形成する方法が提案されている。しかしながら、該方法は、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリビニルアルコールのアルデヒド縮合物の耐水性層上に親水性層として尿素樹脂が単純塗布されているものであるため、該層はインキ反撥性が不十分であるうえ、感光性樹脂層との密着性にも劣るものであり、耐刷性が不十分なものであった。また、特開昭 5 7 - 1 7 9 8 5 2 号公報においては、支持体上

に親水性ラジカル重合化合物を塗設し、活性光線の照射によって該支持体表面を親水化処理し、感光性樹脂層を塗設する方法が提案されている。しかしながら、該方法によって形成された親水性表面層も剛直でインキ反撥性は不十分であり、耐刷性にも乏しいものであった。またこれらの水あり P S 版の現像に際しては、感光層を溶解してアルミ基板表面を露出させる方式であるため、感光層成分が現像液中に溶解させることが必須で、該現像液は短期間に大幅に組成変動が起こり疲労してしまうため、大量の現像廃液が発生する。

【 0 0 0 9 】そのため、該現像液は頻繁にメンテナンスし交換する必要がある。また発生した現像廃液の処理には多大な労力と費用が必要であった。

【 0 0 1 0 】また、水あり P S 版の簡便な形態として、紙などの支持体上に、トナーなどの画像受理層を有し P P C を用いて画像形成し、非画像部をエッチ液などで不感脂化処理して該画像受理層をインキ反撥層に変換させて使用する直描型平版印刷原版が広く実用に供されている。具体的には、耐水性支持体上に水溶性バインダポリマ、無機顔料、耐水化剤等からなる画像受理層を設けたものが一般的で、U S P 2 5 3 2 8 6 5 号公報、特公昭 4 0 - 2 3 5 8 1 号公報、特開昭 4 8 - 9 8 0 2 号公報、特開昭 5 7 - 2 0 5 1 9 6 号公報、特開昭 6 0 - 2 3 0 9 号公報、特開昭 5 7 - 1 7 9 1 号公報、特開昭 5 7 - 1 5 9 9 8 号公報、特開昭 5 7 - 9 6 9 0 0 号公報、特開昭 5 7 - 2 0 5 1 9 6 号公報、特開昭 6 3 - 1 6 6 5 9 0 号公報、特開昭 6 3 - 1 6 6 5 9 1 号公報、特開昭 6 3 - 3 1 7 3 8 8 号公報、特開平 1 - 1 1 4 4 8 8 号公報、特開平 4 - 3 6 7 8 6 8 号公報などが挙げられる。これらの直描型平版印刷原版は、インキ反撥層に変換させる画像受理層として、P V A、澱粉、ヒドロキシエチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、ステレンーマレイン酸共重合体などのような不感脂化処理する以前から親水性を示す水溶性バインダポリマおよびアクリル系樹脂エマルジョン等の水分散性ポリマ、シリカ、炭酸カルシウム等のような無機顔料およびメラミン・ホルムアルデヒド樹脂縮合物のような耐水化剤で構成されているものが提案されている。また特開昭 6 3 - 2 5 6 4 9 3 号公報などでは、不感脂化処理により加水分解されて親水性基が発生する疎水性ポリマを主成分として用いる直描型平版印刷原版が提案されている。

【 0 0 1 1 】このような直描型平版印刷原版は、いずれも画像受理層をインキ反撥層に変換するために、不感脂化処理が必須であり、該処理なしではインキ反撥性を殆ど示さない性質のものであった。

【 0 0 1 2 】すなわち、実用レベルのインキ反撥性を得るためには、不感脂化処理および、親水性バインダポリマを大量に使用する必要があるが、耐水性に劣る傾向にあり印刷耐久性が低下する。また親水性を高めるとトナ

ーなどの画像との接着性が低下する傾向にあるなどの問題点があった。一方、印刷耐久性を向上するために耐水化剤の添加量を多くしたり疎水性ポリマを添加したりして耐水性を増大させると、親水性が低下し、インキ反撥性が大幅に低下してしまう問題点があった。

【 0 0 1 3 】また、ユニオンカーバイド社が開発した親水性／疎水性変換反応を利用した現像、ラッカー盛りおよび不感脂化処理が一切不要な、いわゆる露光のみの一工程版の技術が、特公昭 4 2 - 1 3 1 号公報、特公昭 4 2 - 5 3 6 5 号公報、特公昭 4 2 - 1 4 3 2 8 号公報、特公昭 4 2 - 2 0 1 2 7 号公報、U S P 3 2 3 1 3 7 7 号公報、U S P 3 2 3 1 3 8 1 号公報、U S P 3 2 3 1 3 8 2 号公報などによって開示されている。該版はポリエチレンオキサイドとフェノール樹脂の会合体を感光剤とともに塗設したものであるが、非画線部が剛直で柔軟性に劣りインキ反撥性が不十分であり、また非画線部と画線部との間でのインキ反撥／インキ着肉差が小さく、実用性に乏しいものであった。

【 0 0 1 4 】さらに、水あり P S 版は印刷に際して湿し水の量を常時コントロールする必要があり、適的な湿し水量を制御するには相当の技術や経験が必要とされてきた。また、湿し水に必須成分として添加される I P A ( イソプロパノール ) が近年、労働衛生環境や廃水処理の立場から使用が厳しく規制される方向にあり、その対策が急務となっている。

【 0 0 1 5 】一方、後者の湿し水の代わりにシリコーンゴム層をインキ反撥層とする水なし P S 版の場合、特公昭 5 4 - 2 6 9 2 3 号公報、特公昭 5 7 - 3 0 6 0 号公報、特公昭 5 6 - 1 2 8 6 2 号公報、特公昭 5 6 - 2 3 1 5 0 号公報、特公昭 5 6 - 3 0 8 5 6 号公報、特公昭 6 0 - 6 0 0 5 1 号公報、特公昭 6 1 - 5 4 2 2 0 号公報、特公昭 6 1 - 5 4 2 2 2 号公報、特公昭 6 1 - 5 4 2 2 3 号公報、特公昭 6 1 - 6 1 6 号公報、特公昭 6 3 - 2 3 5 4 4 号公報、特公平 2 - 2 5 4 9 8 号公報、特公平 3 - 5 6 6 2 2 号公報、特公平 4 - 2 8 0 9 8 号公報、特公平 5 - 1 9 3 4 号公報、特開平 2 - 6 3 0 5 0 号公報、特開平 2 - 6 3 0 5 1 号公報などに示されているように湿し水を用いずに印刷できるため、前者の水あり P S 版で必要な湿し水のコントロール作業がいっさい必要なく、印刷作業が極めて簡便となることから、近年急速に普及しつつある実用性の高い版材であるが、インキ反撥性層として力学的強度が弱いシリコーンゴム層を用いるため、耐久性の不足が指摘され、耐久性に優れたインキ反撥性材料の必要性が強く求められている。また現像に際しては該シリコーンゴム層をブラシ擦りによって機械的に剥離除去する必要があるため、剥離除去されたシリコーンゴムかすを含んだ現像廃液が大量に発生する。そのため、ブラシの使用寿命が短く頻繁にブラシを交換する必要がありまた、該シリコーンゴムかすを捕集廃棄するなどのメンテナンス処置が必要であった。

【 0 0 1 6 】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、これら従来の水あり P S 版の平版印刷の湿し水のコントロール幅の拡大ならびに従来不可能とされてきた湿し水からの I P A レス化を可能とし、また直描型平版印刷原版のように P P C 方式で画像形成し不感脂化处理するなどの複雑な製版工程を有することなく、更にシリコーンゴム層をインキ反撥層とする水なし平版の欠点である耐久性の不足を解消できる上、従来の P S 版で必須であった現像メンテナンスを必要とせず、また製造工程が簡便な理想的な平版材料の開発を鋭意検討した結果、特定の材料群からなる相分離構造を有する親水性膨潤層をインキ反撥層とした平版印刷版を用いることで実現できることを見出した。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は以下の構成を有する。

【 0 0 1 8 】 ( 1 ) 親水性膨潤層からなる非画線部が少なくとも親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相の少なくとも 2 相から構成された相分離構造を有することを特徴とする平版印刷版。

【 0 0 1 9 】 ( 2 ) 疎水性ポリマが水性エマルジョンから主として構成されることを特徴とする前記 ( 1 ) 記載の平版印刷版。

【 0 0 2 0 】 ( 3 ) 疎水性ポリマが共役ジエン系化合物を含有するラテックスから主として構成されることを特徴とする前記 ( 1 ) 記載の平版印刷版。

【 0 0 2 1 】 ( 4 ) 親水性膨潤層の吸水率が 1 0 ~ 2 0 0 0 % であることを特徴とする前記 ( 1 ) 記載の平版印刷版。

【 0 0 2 2 】 ( 5 ) 疎水性ポリマが親水性膨潤層中 6 0 ~ 9 5 重量 % であることを特徴とする前記 ( 1 ) 記載の平版印刷版。

【 0 0 2 3 】 ( 6 ) 基板上に、親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相の少なくとも 2 相から構成された相分離構造を有する親水性膨潤層を備えた感光性平版印刷版原版の版表面に活性光線を照射することを特徴とする前記 ( 1 ) 記載の平版印刷版の製造方法。

【 0 0 2 4 】 ( 7 ) 基板上に、親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相の少なくとも 2 相から構成された相分離構造を有する親水性膨潤層を備えた平版印刷版原版。

【 0 0 2 5 】 ( 8 ) 疎水性ポリマが水性エマルジョンから主として構成されることを特徴とする前記 ( 7 ) 記載の平版印刷版原版。

【 0 0 2 6 】 ( 9 ) 疎水性ポリマが共役ジエン系化合物を含有するラテックスから主として構成されることを特徴とする前記 ( 7 ) 記載の平版印刷版原版。

【 0 0 2 7 】 ( 1 0 ) 親水性膨潤層の吸水率が 1 0 ~

2 0 0 0 % であることを特徴とする前記 ( 7 ) 記載の平版印刷版原版。

【 0 0 2 8 】 ( 1 1 ) 疎水性ポリマが親水性膨潤層中 6 0 ~ 9 5 重量 % であることを特徴とする前記 ( 7 ) 記載の平版印刷版原版。

【 0 0 2 9 】

【発明の実施の形態】本発明の平版印刷版の非画線部は親水性膨潤層からなることを特徴とする。

【 0 0 3 0 】 かかる親水性膨潤層は、親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相の少なくとも 2 相から構成された相分離構造を有することを特徴とする。

【 0 0 3 1 】 本発明の親水性膨潤層に用いられる親水性ポリマについて説明する。

【 0 0 3 2 】 親水性ポリマとは、水に対して実質的に不溶でかつ水膨潤性を示す、公知の水溶性ポリマ（水に完全溶解するものを意味する）、疑似水溶性ポリマ（両親媒性を意味し、マクロには水に溶解するがミクロには非溶解部分を含むものを意味する）、水膨潤性ポリマ（水に膨潤するが溶解しないものを意味する）を意味する。すなわち、通常の使用条件下で水を吸着または吸収するポリマを意味し、水に溶けるか或いは水に膨潤するポリマを意味する。

【 0 0 3 3 】 本発明において親水性ポリマとしては、公知のものを使用することができ、動物系ポリマ、植物系ポリマ、合成系ポリマがある。例えば「Functional Monomers」(Y. Nyquist 著、Dekker)、「水溶性高分子」(中村著、化学工業社)、「水溶性高分子 水分散型樹脂の最新加工・改質技術と用途開発 総合技術資料集」(経営開発センター出版部)、「新・水溶性ポリマーの応用と市場」(シーエムシー)などに記載の親水性ポリマが挙げられる。具体例を下記に挙げる。

【 0 0 3 4 】 ( A ) 天然高分子類

デンプン-アクリロニトリル系グラフト重合体加水分解物、デンプン-アクリル酸系グラフト重合体、デンプン-スチレンスルホン酸系グラフト重合体、デンプン-ビニルスルホン酸系グラフト重合体、デンプン-アクリルアミド系グラフト重合体、カルボキシ化メチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、キサンゲン酸セルロース、セルロース-アクリロニトリル系グラフト重合体、セルロース-スチレンスルホン酸系グラフト重合体、カルボキシメチルセルロース系架橋体、ヒアルロン酸、アガロース、コラーゲン、ミルクカゼイン、酸カゼイン、レンネットカゼイン、アンモニアカゼイン、カリ化カゼイン、ホウ砂カゼイン、グルー、ゼラチン、グルテン、大豆蛋白、アルギン酸塩、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウムアラビヤガム、トラガカントガム、カラヤガム、グ

アールガム、ロカストビーンガム、アイリッシュモス、大豆レシチン、ペクチン酸、澱粉、カルボキシ化澱粉、寒天、デキストリン、マンナンなど。

【 0 0 3 5 】 ( B ) 合成高分子類

ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリ（エチレンオキシド-co-プロピレンオキシド）、水性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸ナトリウム、N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマ、ポリメタクリル酸アンモニウム、アクリル系コポリマ、アクリルエマルジョンコポリマ、ポリビニルアルコール系架橋重合体、ポリアクリル酸ナトリウム系架橋体、ポリアクリロニトリル系重合体ケン化物、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート系ポリマ（以下の説明で（メタ）□□□□とあるのは、□□□□またはメタ□□□□を略したものである。）、ポリ（ビニルメチルエーテル-co-無水マレイン酸）、無水マレイン酸系共重合体、ビニルピロリドン系共重合体、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート系架橋重合体、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート系架橋重合体など。

【 0 0 3 6 】なお、上記の親水性化合物には発明の効果が変化しない範囲で、柔軟性を付与したり、親水性を制御する目的から置換基が異なるモノマや共重合成成分を含むことが可能である。

【 0 0 3 7 】また本発明に用いられる親水性ポリマは、単独または 2 種以上を適宜混合して用いることが可能である。

【 0 0 3 8 】次に本発明の親水性膨潤層に用いられる疎水性ポリマについて説明する。

【 0 0 3 9 】本発明に用いられる疎水性ポリマとしては水性エマルジョンから主として構成されたものが好ましく用いられる。

【 0 0 4 0 】本発明に言う水性エマルジョンとは、微細なポリマ粒子と必要に応じて該粒子を包囲する保護層からなる粒子を水中に分散させた疎水性ポリマ懸濁水溶液を意味する。

【 0 0 4 1 】すなわち、基本的に分散質としてのポリマ粒子と必要に応じて形成される保護層からなるエマルジョン粒子と分散媒としての希釈水溶液から構成される自己乳化または強制乳化水溶液を意味する。本発明に用いられる水性エマルジョンの具体例としては、ビニルポリマ系ラテックス、共役ジエンポリマ系ラテックスおよび水性または水分散ポリウレタン樹脂などが挙げられる。

【 0 0 4 2 】ビニルポリマ系ラテックスとしては、アクリル系、酢酸ビニル系、塩化ビニリデン系、スチレン系などが挙げられる。共役ジエンポリマ系ラテックスとしては、スチレン/ブタジエン系（以下、S B 系と略す）、アクリロニトリル/ブタジエン系（以下、N B 系と略す）、メタクリル酸メチル/ブタジエン系（以下、M B 系と略す）、クロロブレン系などが挙げられる。

【 0 0 4 3 】アクリル系ラテックスとしては、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルを必須成分とした共重合体が挙げられる。具体的には、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、スチレンなどの少なくとも 1 種以上を共重合したものが挙げられる。

【 0 0 4 4 】酢酸ビニル系ラテックスとしては、酢酸ビニル単独またはアクリル酸エステル、高級酢酸ビニルエステル、エチレンなどとの共重合体が挙げられる。

【 0 0 4 5 】塩化ビニリデン系ラテックスとしては、塩化ビニリデンとアクリル酸メチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリロニトリル、塩化ビニルなどとの共重合体が挙げられる。

【 0 0 4 6 】S B 系ラテックスとしては、スチレンおよびブタジエンを必須成分として、メタクリル酸メチル、高級アクリル酸エステル、アクリロニトリル、アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、不飽和カルボン酸（イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸など）との共重合体が挙げられる。

【 0 0 4 7 】水性または水分散ポリウレタン樹脂としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリ（エステル/エーテル）ポリオールとポリイソシアネートからなる疎水性のポリウレタン樹脂を界面活性剤を用いて強制的に乳化させた強制乳化型、樹脂自身に親水性基または、親水性セグメントを付与し、自己分散性にして乳化させた自己乳化型が挙げられ、両者において非反応性のものおよびブロック剤でイソシアネート基などの反応基をブロックした反応性のものが挙げられる。

【 0 0 4 8 】これらの水性エマルジョンの中でも本発明に特に好ましく用いられる疎水性ポリマとしては S B 系、N B 系、M B 系、クロロブレン系などの共役ジエン系化合物を含有するラテックスが挙げられる。

【 0 0 4 9 】ここで言う共役ジエン系ゴムとしては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソブレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン（クロロブレン）など 1, 3-位に炭素-炭素二重結合を有する非置換または置換 1, 3-ブタジエン骨格を有する化合物を意味し、これらを必須成分とする単独またはブロック共重合ゴム（ポリマ）が挙げられる。

【 0 0 5 0 】ブロック共重合ゴムとしては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソブレン）などの 1, 3-ジエンと、常温でガラス状重合体を与えるスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのモノビニル置換芳香族化合物とのブロック共重合体が挙げられる。

【 0 0 5 1 】このような共重合ゴムとしては、種々の公知のタイプが例示できるが、A-B-A タイプのブロッ

ク共重合ゴム（ここでAはモノビニル置換芳香族化合物からなり、好ましくはガラス転移点が70℃以上で、重合度が10～2500である重合体セグメントを意味し、Bは1,3-ジエンを意味し、好ましくは数平均分子量が500～2500である非晶性重合体セグメントを意味する）などを好ましく挙げることができる。また該ブロック共重合ゴムの水素添加物も同様である。

【0052】本発明に用いられる単独および共重合ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン

（天然ゴムを含む）、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体（例えばブタジエン-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体、ブタジエン-n-オクタデシルアクリレート共重合体）、メタクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、カルボキシ変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン共重合体、ビニルピリジン-ブタジエン共重合体、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-クロロブレン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体などが挙げられる。

【0053】本発明に好ましく用いられる共役ジエンポリマ系ラテックスは、公知の方法で作製され、例えば必須成分として共役ジエン系化合物を含むビニルモノマ組成物に対して0.1～20重量%の乳化重合分散剤（界面活性剤など）と2～50重量%の水を含む水性媒体中で脱気窒素置換し、乳化させ、必要に応じて通常の乳化重合に用いられる添加剤（分子量調整剤、酸化防止剤など）を加えたのち、乳化重合用開始剤（例えば過酸化水素、過硫酸カリウムなど）を添加し、常法に従って乳化重合させることによって得ることができる。

【0054】原料ビニルモノマ組成物中、共役ジエン系化合物以外に用いられるビニルモノマとしては特に限定されないが、主として下記のI群：疎水性モノマ、II群：親水性モノマ、III群：架橋性モノマの3つの群に分類できる。

【0055】I群：疎水性モノマとしては、1つのビニル基を有する疎水性ビニルモノマ（ここで言う疎水性とは20℃において、水に対する溶解度が8重量%以下のものを意味する）で、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、スチレン類、オレフィン類などが挙げられる。

【0056】アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2

ークロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートなどが挙げられる。

【0057】メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0058】ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニルなどが挙げられる。

【0059】スチレン類の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、ブロムスチレンなどが挙げられる。

【0060】オレフィン類の具体例としては、プロピレン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどを挙げることができる。

【0061】その他アクリロニトリル、無水マレイン酸なども挙げられる。

【0062】II群：親水性モノマとしては、1つのビニル基を有する親水性ビニルモノマで、（ここで言う親水性とは、水に対する溶解度が大きく単独での水系乳化重合が不可能なモノマを意味する）アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基、水酸基などの官能基を有するモノマが挙げられる。

【0063】アミノ基を有するモノマの具体例としては、ジメチルアミノメチルアクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジエチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノメチルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルアクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0064】カルボキシル基を有するモノマの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、メチレンマロン酸、イ

タコン酸モノアルキル（例えばイタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど）、マレイン酸モノアルキル（例えばマレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど）、シトラコン酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0065】スルホン基を有するモノマの具体例としては、スチレンスルホン酸、ビニルベンジルスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸（例えばアクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸、アクリロイルオキシブチルスルホン酸など）、メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸（例えばメタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸、メタクリロイルオキシブチルスルホン酸など）、アクリルアミドアルキルスルホン酸（例えば2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など）、メタクリルアミドアルキルスルホン酸（例えば2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など）が挙げられる。

【0066】アミド基を有するモノマの具体例としては、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミドなどが挙げられる。

【0067】水酸基を有するモノマの具体例としては、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、多価アルコールのアリールエーテルなどが挙げられる。

【0068】その他にN-アクリロイルピペリジン、ビニルピリジン、ビニルピロピドなども挙げられる。

【0069】III群：架橋性モノマとしては、反応性架橋基（グリシジル基、ヒドロキシメチルアミド基、アルコキシメチルアミド基、アシロキシメチルアミド基、イソシアネート基など）を有するモノマ類および2つ以上のビニル基を有する多官能性モノマが挙げられる。

【0070】グリシジル基を有するモノマの具体例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、p-ビニル安息香酸グリシジル、グリシジルクロトネート、ジグリシジルイタコネート、ジグリシジルマレエート、ジグリシジルメチレンマロネート、グリシジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル- $\alpha$ -クロルアクリレートなどが挙げられる。

【0071】ヒドロキシメチルアミド基を有するモノマの具体例としては、ヒドロキシメチルアクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミドなどが挙げられる。

【0072】アルコキシメチルアミド基を有するモノマの具体例としては、メトキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルメタクリルアミド、エトキシメチルアクリルアミド、エトキシメチルメタクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルメタクリルアミド、ヘキシルオキシメチルメタクリルアミドなどが挙げられる。

【0073】アシロキシメチルアミド基を有するモノマの具体例としては、アセトキシメチルアクリルアミド、アセトキシメチルメタクリルアミド、プロピオニルオキシメチルアクリルアミドなどが挙げられる。

【0074】イソシアネート基を有するモノマの具体例としては、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネートなどが挙げられる。

【0075】多官能モノマの具体例としては、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレン数  $n = 1 \sim 23$ ）、ポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレン数  $n = 1 \sim 23$ ）、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどが挙げられる。

【0076】本発明に好ましく用いられる共役ジエンポリマ系ラテックスを作製する際の適当なモノマの組合せとしては、必須成分である共役ジエン系化合物に加えて

- (1) 少なくとも1種以上のI群モノマの共重合体
- (2) 少なくとも1種以上のI群モノマおよび少なくとも1種以上のII群モノマとの共重合体
- (3) 少なくとも1種以上のI群モノマおよび少なくとも1種以上のII群モノマおよび少なくとも1種以上のIII群モノマとの共重合体
- (4) 少なくとも1種以上のI群モノマおよびIII群モノマの共重合体

などの組合せが挙げられるが、本発明はこれらの組合せに限定されない。

【0077】本発明に好ましく用いられる共役ジエンポリマ系ラテックスの具体例としては、JSR0561

(SB共重合ラテックス：日本合成ゴム(株)製)、JSR0589 (SB共重合ラテックス：日本合成ゴム(株)製)、JSR0602 (SB共重合ラテックス：日本合成ゴム(株)製)、JSR0700 (ブタジエン重合ラテックス：日本合成ゴム(株)製)、JSR2108 (SB共重合ラテックス：日本合成ゴム(株)製)、JSR0650 (ビニルピリジン-SB共重合ラテックス：日本合成ゴム(株)製)、JSR0652 (ビニルピリジン-SB共重合ラテックス：日本合成ゴム(株)製)、JSR0545 (カルボキシ変性SB共



重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 5 4 8（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 5 9 6（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 5 9 7（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 5 9 8（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 6 1 9（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 6 2 4（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 6 4 0（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 6 9 3（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 6 9 6（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 8 5 4（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 8 6 3（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、J S R 0 8 9 8（カルボキシ変性 S B 共重合ラテックス：日本合成ゴム（株）製）、ラックスター 4 9 4 0 B（カルボキシ変性 N B 共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター 6 8 - 0 7 3 S（カルボキシ変性 N B 共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター D N - 7 0 4（カルボキシ変性 N B 共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター D N - 7 0 2（カルボキシ変性 N B 共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター 6 8 - 0 7 4（カルボキシ変性 N B 共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター D N - 7 0 3（カルボキシ変性 N B 共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター D M - 8 0 1（カルボキシ変性 M B 共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター D M - 4 0 1（カルボキシ変性 M B 共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター 4 9 5 0 C（カルボキシ変性 M B 共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター D M - 8 0 6（カルボキシ変性 M B 共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）などが挙げられる。

【 0 0 7 8 】これらの共役ジエンポリマ系ラテックスは単独または 2 種以上を適宜混合して使用することが可能である。

【 0 0 7 9 】本発明の親水性膨潤層は上記の親水性ポリマと疎水性ポリマを混合し、必要に応じて架橋または疑似架橋し、水に不溶化せしめることによって基板上に積層形成される。

【 0 0 8 0 】架橋には親水性ポリマおよび疎水性ポリマが有する反応性官能基を用いて架橋反応することが好ましい。

【 0 0 8 1 】架橋反応は、共有結合性の架橋であって

も、イオン結合性の架橋であってもよい。

【 0 0 8 2 】架橋反応に用いられる化合物としては、架橋性を有する公知の多官能性化合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリ（メタ）アクリル化合物、ポリメルカプト化合物、ポリアルコキシシリル化合物、多価金属塩化合物、ポリアミン化合物、アルデヒド化合物、ポリビニル化合物、ヒドラジンなどが挙げられ、該架橋反応は公知の触媒を添加し、反応を促進することが行なわれる。

【 0 0 8 3 】また本発明の疎水性ポリマとして好ましく用いられる水性エマルジョンを作製する際に、共重合成分として、カルボキシル基、水酸基、メチロールアミド基、エポキシ基、アルボニル基、アミノ基などの反応性官能基を存在させて自己架橋させる方法および、架橋剤として上記の多官能性化合物を用いて架橋構造を形成させる方法が挙げられる。

【 0 0 8 4 】架橋性を有する公知の多官能性化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【 0 0 8 5 】（ 1 ）昇華硫黄、硫化水素を酸化して生成させる副生硫黄、硫化水素を湿式で酸化して生成するコロイド硫黄など。また、加熱すると分解して硫黄を発生するジチオモルフォリン、チオプラストテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系化合物、ピペリジンペンタメチレンチオカルバメート、ピペコリンピペコリルジチオカルバメート、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムなどのジチオカルバメート系化合物、イソプロピルキサンテン酸ナトリウム、ブチルキサンテン酸亜鉛などのキサンテン化合物、チオウレア、チオカルバニリドなどのチオウレア化合物、ジフェニルグアニジンなどのチアゾールの亜鉛塩、メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、ジベンゾチアジルスルフィド、メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩などのチアゾール系化合物など。

【 0 0 8 6 】（ 2 ）ブチルアルデヒドモノブチルアミン縮合物、ブチルアルデヒドアニリン縮合物、ヘプタアルデヒドアニリン反応物、塩エチルホルムアルデヒドアンモニウム反応物などのアルデヒドアミン系化合物、酸化亜鉛、テルリウム、セレンウム、炭酸ジルコニウムアンモニウムや、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシドなどの有機過酸化化合物など。

【 0 0 8 7 】さらに架橋促進剤としては、炭酸亜鉛、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸亜鉛、ジブチルアンモニウムオレエート、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレングリコールなどが挙げられる。

【 0 0 8 8 】（ 3 ）ポリエポキシ化合物、尿素樹脂、ポリアミン、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、酸無水物など。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 9 】 ポリエポキシ化合物の具体例としては、グリセリンジポリリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【 0 0 9 0 】 ポリアミンの具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、

ポリアミドアミンなどが挙げられる。

【 0 0 9 1 】 ( 4 ) ポリイソシアネート化合物など。

【 0 0 9 2 】 ポリイソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンイソシアネート、液状ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアネート、ナフタリン- 1, 5 - ジイソシアネート、イソプロピルベンゼン- 2, 4 - ジイソシアネート、ポリプロピレングリコール/トリレンジイソシアネート付加反応物が挙げられる。

【 0 0 9 3 】 これらの架橋剤は単独または 2 種以上を混合して使用することが可能である。分散媒としては主として水が用いられるが、必要に応じて公知の有機溶剤を添加することが可能である。有機溶剤の添加方法としては重合溶媒として添加する方法、および乳化重合後エマルジョン溶液に混合溶媒として添加する方法が可能である。

【 0 0 9 4 】 本発明の親水性膨潤層の親水性ポリマと疎水性ポリマを混合する方法としては、3本ロールなどのロールミキサ、ニーダーなど混合機を用いて混練りする方法、ホモジナイザー、ボールミルなどのディスパーサーを用いて湿式混合分散する方法など、塗料やパテを製造する際に用いられる公知の方法で好ましく混合される。

【 0 0 9 5 】 また本発明の親水性膨潤層を形成する方法としては、疎水性ポリマとして水性のエマルジョンを好ましく用いることから、水溶液系で各成分（親水性ポリマ、疎水性ポリマなど）を混合し、必要に応じて架橋剤が添加される方法が、均質な相分離構造を実現しインキ反撥性を向上させる点から好ましい。

【 0 0 9 6 】 従って、用いられる架橋剤としては、水溶性の多官能性化合物を用いることが特に好ましい。すなわち、水溶性のポリエポキシ化合物、ポリアミン化合物、メラミン化合物などを用いることが好ましい。

【 0 0 9 7 】 次に本発明に言う親水性膨潤層の相分離構造について説明する。

【 0 0 9 8 】 本発明に用いられる親水性膨潤層は、上記した親水性ポリマを主成分とする相と疎水性ポリマを主

成分とする相の少なくとも 2 相から構成された相分離構造を有することを特徴としている。

【 0 0 9 9 】 親水性ポリマを主成分とする相と疎水性ポリマを主成分とする相から構成された相分離構造とすることにより、インキ反撥性と印刷耐久性の両者を広い組成範囲において実現することが可能となる。

【 0 1 0 0 】 該相分離構造を構成する親水性ポリマ相と疎水性ポリマ相の組成比は自由であり、

( 1 ) いずれか一方が連続相で、他方が分散相である形態、

( 2 ) 親水性および疎水性ポリマ相がそれぞれ連続相および分散相を有する形態

( 3 ) 親水性および疎水性ポリマ相がいずれも連続相となる形態

の中から自由に選択することができる。上記 ( 1 ) ~ ( 3 ) の相分離構造の一例をそれぞれ図 1 ~ 3 に示す。

【 0 1 0 1 】 すなわち親水性ポリマが比較的強い親水性を示す材料を選択した場合（水溶性ポリマおよび疑似水溶性ポリマなど）、親水性膨潤層に含まれる該親水性ポリマの割合は、インキ反撥性および印刷耐久性の点から比較的少量で十分であり、疎水性ポリマの割合が相対的に多くなるため、親水性ポリマを分散相とする上記の

( 1 ) または ( 2 ) の形態となることが好ましい。一方、親水性ポリマが比較的弱い親水性を示す材料を選択した場合（水膨潤性ポリマなど）、親水性膨潤層に含まれる該親水性ポリマの割合は、インキ反撥性および印刷耐久性の点から比較的少量に必要であり、疎水性ポリマの割合が相対的に少なくなるため、上記の ( 1 ) 、

( 2 ) または ( 3 ) の形態となることが好ましい。

【 0 1 0 2 】 すなわち本発明に用いられる親水性膨潤層の好ましい相分離構造は、該層が有するゴム弾性および水膨潤性によって異なるが、親水性ポリマの親水性の程度によって異なる。

【 0 1 0 3 】 ( 1 ) の形態をとる場合、疎水性ポリマ相が主として連続相であるためには、疎水性ポリマの組成が 5 0 重量%以上であり、6 0 ~ 9 5 重量%であることが好ましく、7 0 ~ 9 0 重量%であることが更に好ましい。疎水性ポリマの組成比が 5 0 重量%以下となると親水性膨潤層のインキ反撥層としての性能は印刷初期においては向上するが、印刷耐久性が急激に低下する傾向にある。一方、疎水性ポリマの組成比が 9 5 重量%を越えると親水性膨潤層内の親水性ポリマが十分に吸水できず、親水性が不足してインキ反撥性が極端に低下する傾向にある。

【 0 1 0 4 】 ( 2 ) および ( 3 ) の形態をとる場合、親水性ポリマおよび疎水性ポリマの両者が 2 0 重量%以上であり、4 0 重量%以上であることが好ましい。

【 0 1 0 5 】 該親水性膨潤層はゴム弾性を有することが好ましい。

【 0 1 0 6 】 親水性膨潤層のゴム弾性は以下に説明する

方法によって測定された初期弾性率の値によって特徴付けられる。

【0107】〔親水性膨潤層の初期弾性率の測定方法〕測定しようとする平版印刷版の親水性膨潤層の組成と同一組成の溶液をテフロンシャーレ上に展開し、60℃×24時間乾燥硬化させる。得られた乾燥硬化膜は剃刀刃などを用いて、長さ40mm、幅1.95mm、厚み約0.2mmの短冊状のテストピースに裁断する。溶液塗布後、刷版とするまでに非画線部に処理を施す場合には、テストピースにも同様の処理を施す。

【0108】得られたテストピースは、測定前に25℃50%RHの環境にて24時間以上放置し調湿したのち、厚みをマイクロゲージにて測定し、下記の引張り条件で初期弾性率を測定した。データ処理はJIS K6301に準じて行なった。

【0109】引張り速度 200mm/分  
チャック間距離 20mm  
繰返し数 4回

$$\text{吸水率 (\%)} = \frac{\text{吸水量 (g/m}^2\text{)}}{\text{親水性膨潤層厚さ (g/m}^2\text{)}} \times 100 \quad (11)$$

ただし、吸水量とは、以下の定義に従って測定した値を意味する。

【0114】吸水量 (g/m<sup>2</sup>) = WWET - WDRY  
WDRY : 乾燥状態における重量 (g/m<sup>2</sup>)  
WWET : 水中に25℃×10分間浸漬した後の重量 (g/m<sup>2</sup>)

〔吸水量の測定方法〕測定しようとする平版印刷版の非画線部のみから形成された部分を所定面積に裁断し、25℃の精製水に浸漬する。10分間浸漬した後、該平版印刷版の親水性膨潤層表面および裏面に付着した余分の水分を「ハイゼガーゼ」（コットン布：旭化成工業（株）製）にて素速く拭き取り、該平版印刷版の膨潤重量WWETを秤量する。その後、該平版印刷版を60℃のオープンにて約30分間乾燥し、乾燥重量WDRYを秤量する。

【0115】本発明に用いられる親水性膨潤層の吸水率は、10～2000%で用いることが可能であるが、インキ反撥性および形態保持性の観点から、好ましくは50～1700%、さらに好ましくは50～700%である。該吸水率が10%未満になると、インキ反撥性が極端に低下する傾向にあり、また塗工時にピンホールなどの欠陥が生じ易くなる。また2000%より大きくなると形態保持性が極端に低下する傾向にある。

【0116】本発明で言う親水性膨潤層厚さとは、基板上に塗設された乾燥させた平版印刷版の非画線部に相当する部分の親水性膨潤層の塗布層を剥離し、重量法によって測定した値を意味する。親水性膨潤層厚さは下記式に従って測定した。

【0117】

測定機 (株) オリエンテック製「RTM-100」

本発明に用いられる親水性膨潤層の初期弾性率は、0.01～10kgf/mm<sup>2</sup>の範囲にあることがインキ反撥性および形態保持性の観点から好ましい。好ましくは、0.01～5kgf/mm<sup>2</sup>の範囲であり、0.01～2kgf/mm<sup>2</sup>の範囲が更に好ましい。

【0110】すなわち初期弾性率が、0.01kgf/mm<sup>2</sup>未満になると親水性膨潤層の形態保持性が極端に低下し、印刷時の耐久性が極端に低下する傾向にある。

10 【0111】一方該初期弾性率が10kgf/mm<sup>2</sup>より大きくなるとゴム弾性が不足し、インキ反撥性が極端に低下する傾向にある。

【0112】また、本発明に用いられる親水性膨潤層は以下の定義に従って測定した吸水率の値が特定の範囲であることが好ましい。

【0113】

【数1】

親水性膨潤層厚さ (g/m<sup>2</sup>) = (W - W0) / α

W : 平版印刷版の非画線部のみから形成された部分を裁断したものの乾燥重量 (g)

W0 : 上記Wから親水性膨潤層を剥離脱落した後の乾燥重量 (g)

α : 平版印刷版の測定面積 (m<sup>2</sup>)

〔親水性膨潤層厚さの測定方法〕測定しようとする平版印刷版の非画線部のみから形成された部分を所定面積αに裁断した後、60℃のオープンにて約30分間乾燥し、乾燥重量Wを秤量する。その後、平版印刷版を精製水に浸漬し、親水性膨潤層を膨潤させ、スクレーパーなどを用いて該膨潤層を剥離脱落させる。親水性膨潤層を剥離脱落させた平版印刷版を再度60℃のオープンにて約30分間乾燥し、乾燥重量W0を秤量する。

【0118】本発明に用いられる親水性膨潤層厚さは、0.1～100g/m<sup>2</sup>で用いることが可能であるが、インキ反撥性および形態保持性の観点から、好ましくは0.2～10g/m<sup>2</sup>である。該厚みが0.2g/m<sup>2</sup>未満になると、インキ反撥性が極端に低下する傾向にあり、また塗工時にピンホールなどの欠陥が生じ易くなる。また10g/m<sup>2</sup>以上は水膨潤時の形態保持性が劣化する傾向にあり経済的にも不利である。

【0119】本発明に用いられる親水性膨潤層には上記した親水性ポリマ、疎水性ポリマおよび必要に応じて加えられる架橋剤の他にも、ゴム組成物において通常添加される公知の老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、可塑剤などを本発明の効果を損わない範囲で添加することが可能である。

50 【0120】該親水性膨潤層は、塗設時または塗設後に

熱処理を加え、様々の熱履歴を与えてもよい。この場合、親水性膨潤層の構成成分が同一であっても、その熱履歴により吸水量や吸水率などの水膨潤性が変化することもある。

【0121】また下層との接着性向上などの目的から、公知のシランカップリング剤やイソシアネート化合物、触媒などを添加したり基板との間に中間層として設けることも可能である。

【0122】次に本発明における平版印刷版の製造方法の一例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0123】本発明の平版印刷版の画像は、例えば、基板上に親水性膨潤層を備えた感光性平版印刷版原版の版表面に活性光線を照射することにより形成することができる。すなわち、画線部および非画線部の差を活性光線の照射により生じさせる。

【0124】そのような感光性平版印刷版原版の親水性膨潤層は、上記平版印刷版における非画線部と同様の相分離構造、厚み、吸水率等を有することが好ましい。

【0125】好ましくは、本発明の平版印刷版はネガタイプワーキングの画像形成により作製される。すなわち、親水性膨潤層の活性光線が照射されなかった部分（以下未露光部と称する）と比較して活性光線が照射された部分（以下露光部と称する）の初期弾性率が上昇する等してインキ着肉性の画線部となり、未露光部はインキ反撥性の非画線部となる。

【0126】このような画像形成には公知の感光性化合物が用いられる。

【0127】すなわち、原版の親水性膨潤層に公知の光架橋または光硬化性の感光性化合物を含有させ、露光部を選択的に架橋および／または硬化し、初期弾性率を上昇させることによって画像形成が達成される。

【0128】公知の光架橋または光硬化性の感光性化合物としては下記の（１）～（５）の具体例が挙げられる。

【0129】（１）光重合性モノマまたはオリゴマアルコール類（エタノール、プロパノール、ヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、イソアミルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、ブトキシエチルアルコール、エトキシエチレングリコール、メトキシエチレングリコール、メチキシプロピレングリコール、フェノキシエタノール、フェノキシジエチレングリコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなど）の（メタ）アクリル酸エステル、カルボン酸類（酢酸、プロピオン酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、酒石酸、クエン酸など）と（メタ）アクリル酸グリシジルまたはテトラグリシジル-*m*-キシリレンジアミンまたはテトラグリシジル-*m*-テトラヒドロキシリレンジアミ

ンとの付加反応物、アミド誘導体（アクリルアミド、メタクリルアミド、*n*-メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミドなど）、エポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物などを挙げるができる。

【0130】さらに具体的には、特公昭 48-41708 号公報、特公昭 50-6034 号公報、特開昭 51-37193 号公報に記載されているウレタンアクリレート、特開昭 48-64183 号公報、特公昭 49-43191 号公報、特公昭 52-30490 号公報に記載されているポリエステルアクリレート、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させた多官能エポキシ（メタ）アクリレート、米国特許 4540649 に記載されている *N*-メチロールアクリルアミド誘導体などを挙げるができる。更に日本接着協会誌 VOL. 20, No. 7, p300~308 に紹介されている光硬化性モノマおよびオリゴマを用いることができる。

【0131】（２）光二量化型の感光性樹脂組成物例えばポリ桂皮酸ビニルなどを含む感光層、例えば、*P*-フェニレンジアクリル酸と 1, 4-ジヒドロキシエチルオキシシクロヘキサンの 1 : 1 重縮合不飽和ポリエステルやシンナミリデンマロン酸と 2 官能性グリコール類とから誘導される感光性ポリエステル、ポリビニルアルコール、デンプン、セルロースなどのような水酸基含有ポリマのケイ皮酸エステルなど。

【0132】（３）エポキシ基を有するモノマ、オリゴマまたはポリマと公知の光酸発生剤との組合わせから成る組成物

これは露光すると光酸発生剤がルイス酸やブレンステッド酸を生成し、エポキシ基がカチオン重合して架橋する。光酸発生剤としては、アリルジアゾニウム塩化合物、ジアリルヨードニウム塩化合物、トリアリルスルフォニウム塩化合物、トリアリルセレンニウム塩化合物、ジアルキルフェナシルスルフォニウム塩化合物、ジアルキル-4-フェナシルスルフォニウム塩化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルベンゾインスルフォン酸エステル、*N*-ヒドロキシイミノスルフォネート、 $\alpha$ -スルフォニロキシケトン、 $\beta$ -スルフォニロキシケトン、鉄-アレーン錯体化合物（ベンゼン-シクロペンタジエニル-鉄（I）ヘキサフルオロフォスフェートなど）、*o*-ニトロベンジルシリルエーテル化合物などが挙げられる。

【0133】エポキシ基を有するモノマ、オリゴマまたはポリマとしては、下記のものが好ましく用いられる。

【0134】メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、*n*-ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、シクロヘキシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0135】（４）アリル基および／またはビニル基を

有するモノマ、オリゴマまたはポリマとメルカプト基を有するモノマ、オリゴマまたはポリマとの組成物

これは露光するとメルカプト基がアリル基およびまたはビニル基に付加し架橋する。

【0136】(5) ジアゾニウム塩化合物と水酸基含有化合物との組成物

本発明に用いられるジアゾ化合物としては、p-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物で代表される水不溶で有機溶媒可溶性のジアゾ樹脂などが挙げられる。

【0137】具体的には特公昭47-1167号公報および特公昭57-43890号公報に記載されているようなものが挙げられる。

【0138】本発明に好ましく用いられるジアゾ樹脂におけるジアゾモノマーとしては、例えば4-ジアゾジフェニルアミン、1-ジアゾ-4-N, N-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N, N-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-メチル-N-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジエトキシ-4-ベンゾイルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-ベンジルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N, N-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジメトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼン、1-ジアゾ-2-エトキシ-4-N, N-ジメチルアミノベンゼン、p-ジアゾジメチルアニリン、1-ジアゾ-2, 5-ジブトキシ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジエトキシ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジメトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼン、1-ジアゾ-4-N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-3-エトキシ-4-N-メチル-N-ベンジルアミノベンゼン、1-ジアゾ-3-クロロ-4-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2-クロロ-4-N, N-ジメチルアミノ-5-メトキシベンゼン、1-ジアゾ-3-メトキシ-4-ピロリジノベンゼン、3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、3-エトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、3-(n-プロポキシ)-4-ジアゾジフェニルアミン、3-(イソプロポキシ)-4-ジアゾジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0139】また、これらのジアゾモノマーとの縮合剤として用いられるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられる。更に陰イオンとしては、塩素イオンやトリクロロ亜鉛酸などを用いることにより水溶性のジアゾ樹脂を得ることができ、また四フッ化ホ

ウ素、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、4, 4'-ビフェニルスルホン酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸などを用いることにより、有機溶剤可溶性のジアゾ樹脂を得ることができる。

【0140】またこれらのジアゾ樹脂は下記に説明するような水酸基を有する高分子化合物が通常混合して使用される。

【0141】すなわち、水酸基を有する高分子化合物としては、アルコール性水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2, 3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1, 3-プロパンジオールモノ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ジ(2-ヒドロキシエチル)マレエートなどの中から選ばれる少なくとも1種類以上のモノマーと他の水酸基を有さないモノマーとの間での共重合体や、フェノール性水酸基を有するモノマー、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、o-, m-, p-ヒドロキシスチレン、o-, m-, p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、などとの共重合体、また、p-ヒドロキシ安息香酸とグリシジル(メタ)アクリレートとの開環反応生成物、サリチル酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物などの水酸基含有モノマーなどとの共重合体が挙げられる。また、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどやこれらのエポキシ付加反応物、その他の水酸基含有天然高分子化合物なども用いることができる。

【0142】(5) ビスアジド化合物と環化したポリイソブレンゴムやポリブタジエンゴム、またはクレゾールノブラック樹脂を主成分とする感光性組成物など。

【0143】これらの感光性化合物は基板上に親水性膨潤層を形成する際に組成物に添加し該層内に存在させる方法、または親水性膨潤層を形成した後、感光性組成物を該層上に塗布し該層内に含浸させる方法などを用いて添加される。

【0144】比較的高分子量のポリマ、オリゴマなどを用いた感光性組成物の場合には、前者の親水性膨潤層形成時に同時添加する方法が有利に行なわれ、比較的低分子量のモノマ、オリゴマなどを用いた感光性組成物の場合には、後者の含浸方法が有利である。

【0145】また原版の親水性膨潤層にはこれらの感光性化合物を増感させる目的から公知の光増感剤を添加す

ることが可能である。公知の光増感剤としては、公知の光増感剤が自由に選択できるが、各種の置換ベンゾフェノン系化合物、置換チオキサントン系化合物、置換アクリドン系化合物などが好ましく用いられる。また、米国特許236766に記載されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許2367661、米国特許2367670 に開示されている $\alpha$ -カルボニル化合物、米国特許2722512 に開示されている $\alpha$ -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許3046127、米国特許2951758 に開示されている多核キノン化合物、米国特許3549367 に開示されているトリアリールイミダゾールダイマ/p-アミノフェニルケトンの組合わせ、米国特許3870524 に開示されているベンゾチアゾール系化合物、米国特許4239850 に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物および米国特許3751259 に開示されているアクリジンおよびフェナジン化合物、米国特許4212970 に開示されているオキサジアゾール化合物、米国特許3954475、米国特許4189323 などに開示されている発色団基を有するトリハロメチル-s-トリアジン系化合物、特開昭59-197401号公報、特開昭60-76503号公報に開示されているベンゾフェノン基含有ペルオキシエステル化合物などが具体例として挙げられる。

【0146】本発明に用いられる平版印刷版の基板としては、通常の平版印刷機に取り付けられるたわみ性と印刷時に加わる荷重に耐えうるものである必要がある以外には一切制限を受けない。

【0147】代表的なものとしては、アルミ、銅、鉄、などの金属板、ポリエステルフィルムやポリプロピレンフィルムなどのプラスチックフィルムあるいはコート紙、ゴムシートなどが挙げられる。また、該基板は上記の素材が複合されたものであってもよい。

【0148】また、該基板表面は検版性向上や接着性向上の目的から、電気化学的処理や酸塩基処理、コロナ放電処理など各種に表面処理を施すことも可能である。

【0149】またこれらの基板には接着性向上やハレーション防止の目的からコーティングなどを施してプライマー層を形成し、基板とすることも可能である。

【0150】次に、該感光性平版印刷版原版を用いた製版方法について説明する。

【0151】該感光性平版印刷版原版は、ネガティブワーキング用の製版工程を経て刷版とすることができる。すなわち、ネガ原画フィルムを通じて、通常の露光光源によって画像露光される。

#### <親水性膨潤層組成(重量部)>

- |                            |       |
|----------------------------|-------|
| (1) 表1に示された親水性ポリマ          | 28重量部 |
| (2) テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル | 5重量部  |
| (3) 水性ラテックス「J S R 0 5 9 6」 | 65重量部 |

[カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合ラテックス：大日本インキ化学工業(株)製]

【0152】この露光工程で用いられる光源としては、例えば高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯などが挙げられる。このような通常の露光を行なったのち水または現像液でリンスすると、未露光部の親水性膨潤層内に存在する感光性化合物が溶解除去または不感光化され、インキ反撥するのに適した相分離構造および水膨潤性を有する非画線部となり、露光部は感光性化合物が光架橋硬化し未露光部と比較して、高い初期弾性率を示しかつ、水膨潤性の低下した画線部となる。

【0153】上記のように該感光性平版印刷版原版は、感光性化合物の光化学反応の助けを借りて親水性膨潤層の相分離構造が有するゴム弾性や水膨潤性を変化させることによって画像形成するものである。

【0154】次に本発明の平版印刷版を用いた印刷方法について説明する。

【0155】本発明の平版印刷には公知の平版印刷機が用いられる。すなわち、オフセットおよび直刷り方式の枚葉および輪転印刷機などが用いられる。

【0156】本発明の平版印刷版を画像形成したのち、これらの平版印刷機の版胴に装着し、該版面には接触するインキ着けローラーからインキが供給される。

【0157】該版面上の親水性膨潤層を有する非画線部分は湿し水供給装置から供給される湿し水によって膨潤し、インキを反撥する。一方、画線部分はインキを受容し、オフセットブランケット胴表面または被印刷体表面にインキを供給して印刷画像を形成する。

【0158】本発明の平版印刷版を印刷する際に使用される湿し水は、水ありPS版で使用されるエッチ液を用いることはもちろん可能であるが、添加物を一切含有しない純水を使用することができる。

【0159】本発明の感光性平版印刷版を用いて印刷する際には添加物を一切有さない純水を使用することが好ましい。

【0160】以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 【0161】

#### 【実施例】

実施例 1 ~ 7

40 厚さ0.2mmのアルミ板(住友軽金属(株)製)に、表1に示した親水性ポリマを用いた下記組成物を塗布したのち、150℃×60分間熱処理して2g/m<sup>2</sup>の厚みを有する親水性膨潤層を塗設した。

#### 【0162】

25

26

( 4 ) 2 - アミノプロピルトリメトキシシラン

2 重量部

( 5 ) 精製水

9 0 0 重量部

【表 1】

表 1

実験番号	親水性ポリマ
実施例 1	アクリルアミド- <i>n</i> -ブチルメタクリレート共重合体 組成比：4 0 / 6 0 (重量比)
実施例 2	スチレンスルホン酸-エチルヘキシルメタクリレート共重合体 組成比：4 5 / 5 5 (重量比)
実施例 3	アクリル酸-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体 組成比：3 5 / 6 5 (重量比)
実施例 4	両末端ブロックイソシアネート化ポリオキシエチレン# 5 0 0 0 0
実施例 5	ビニルピロリドン- <i>n</i> -ブチルメタクリレート共重合体 組成比：8 0 / 4 0 (重量比)
実施例 6	アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸- <i>n</i> -ブチルメタクリレート共重合体 組成比：2 0 / 8 0 (重量比)
実施例 7	アクリル酸ナトリウム- <i>n</i> -ブチルメタクリレート共重合体 組成比：4 0 / 6 0 (重量比)

上記の様に塗設した親水性膨潤層上に、下記組成の感光性組成物を塗布し、1 0 0℃×3 分間熱処理して感光性組成物 0 . 5 g / m<sup>2</sup> を親水性膨潤層中に含浸させた。

【0 1 6 3】その後厚さ 1 2 ミクロンの片面マット化二軸延伸ポリプロピレンフィルムをマット化されていない面が該親水性膨潤層と接するようにしてカレンダーローラーを用いてラミネートし、ネガ型の平版印刷用原版を得た。

【0 1 6 4】得られた平版印刷版は、高圧水銀灯「ジェットライト 3 3 0 3kW : オーク製作所 (株) 製」を用い、PCW (PLATE CONTROL WEDGE : K A L L E 社製)

を貼込んだネガフィルムを通して 9 0 秒間密着露光 (3 . 6 mW / cm<sup>2</sup> ) した。次いで、版全面を水道水でリンスし、未露光部の感光性組成物を洗浄除去して刷版とした。

【0 1 6 5】実施例 1 ~ 7 で得られた刷版のインキ反撥部分に対応した親水性膨潤層を水膨潤させた状態で、O s O 4 染色し、TEM (透過型電子顕微鏡) 観察した。

【0 1 6 6】観察の結果、図 2 に示されるような親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相から構成された相分離構造を有することが確認された。

【0 1 6 7】

- |   |         |
|---|---------|
| ( 1 ) キシリレンジアミン / グリシジルメタクリレート / メチルグリシジルエーテルの 1 / 2 / 2 mol 比反応物                                 | 1 0 重量部 |
| ( 2 ) CH <sub>2</sub> =CHCOO-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>14</sub> -COCH=CH <sub>2</sub> | 1 0 重量部 |
| ( 3 ) ミヒラー氏ケトン  | 2 重量部   |
| ( 4 ) 2 , 4 - ジエチルチオキサントン   | 2 重量部   |
| ( 5 ) エチルアルコール  | 7 6 重量部 |

得られた刷版は、枚葉オフセット印刷機「スプリント 2 5 : 小森コーポレーション (株) 製」に装着したのち、湿し水として市販の精製水を供給しながら上質紙 (62 . 5 kg / 菊) を用いて印刷した。インキ反撥性およびインキ着肉性は印刷物を目視観察することにより評価した。画

線部および非画線部の初期弾性率、吸水率は定義に従って測定した。評価結果を表 2 に示す。

【0 1 6 8】

【表 2】

表 2

実験番号	インキ着肉性／初期弾性率 (画線部) (kgf/mm <sup>2</sup> )	インキ反撥性／初期弾性率 (非画線部) (kgf/mm <sup>2</sup> )	吸水率 (%)
実施例 1	○ 0.34	○ 0.08	340
実施例 2	○ 0.69	○ 0.18	190
実施例 3	○ 0.83	○ 0.21	260
実施例 4	○ 1.22	○ 0.40	70
実施例 5	○ 0.47	○ 0.10	160
実施例 6	○ 0.33	○ 0.09	370
実施例 7	△ 0.22	○ 0.05	390

約 1000 枚の印刷を行なった時点で、各刷版にインキ汚れは発生せず、十分にコントラストを有する明瞭な印刷物が得られた。

【0169】比較例 1

厚さ 0.2mm のアルミ板（住友軽金属（株）製）に下記

<親水性膨潤層組成（重量部）>

- |                            |         |
|----------------------------|---------|
| (1) 実施例 3 に用いた親水性ポリマ       | 93 重量部  |
| (2) テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル | 5 重量部   |
| (3) 2-アミノプロピルトリメトキシシラン     | 2 重量部   |
| (4) 精製水                    | 900 重量部 |

得られた親水性膨潤層上に実施例 1 と同様にして感光性組成物を塗設後、感光性平版印刷版とし、実施例 1 と同様の製版工程を経て刷版とした。親水性膨潤層の吸水率は 2500% であった。得られた刷版のインキ反撥部分に対応した親水性膨潤層を水膨潤させた状態で、OsO<sub>4</sub> 染色し、TEM（透過型電子顕微鏡）観察した。

【0171】観察の結果、親水性膨潤層が、親水性ポリマを主成分とする相から構成された均一相構造を有することが確認された。

【0172】印刷評価を行なった結果、約 50 枚の印刷を行なった時点で、親水性膨潤層が基板から脱落し、インキ汚れが発生した。

【0173】実施例 8～11

組成物を塗布したのち、150℃×120 分間熱処理して 2g/m<sup>2</sup> の厚みを有する親水性膨潤層を塗設した。

【0170】

実施例 3 の水性ラテックスを下記表 3 のポリマに変更した以外は同様にして、感光性平版印刷版を作製した。得られた刷版のインキ反撥部分に対応した親水性膨潤層を水膨潤させた状態で、OsO<sub>4</sub> 染色し、TEM（透過型電子顕微鏡）観察した。

【0174】観察の結果、各親水性膨潤層が、図 2 に示されるような疎水性ポリマを主成分とする相を連続相とし親水性ポリマを主成分とする相を分散相とする相分離構造を有することが確認された。

【0175】評価結果を表 4 に示す。

【0176】

【表 3】

表 3

実験番号	ラテックス
実施例 8	JSR0560 スチレン-ブタジエン共重合ラテックス
実施例 9	JSR0592 カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合ラテックス
実施例 10	JSR0650 ビニルピリジノースチレン-ブタジエン共重合ラテックス
実施例 11	JSR0700 ブタジエン重合ラテックス

【表 4】



表 4

実験番号	インキ着肉性／初期弾性率 (画線部) (kgf/mm <sup>2</sup> )	インキ反撥性／初期弾性率 (非画線部) (kgf/mm <sup>2</sup> )	吸水率 (%)
実施例 8	○ 0. 4 0	○ 0. 2 0	1 4 0
実施例 9	○ 0. 5 6	○ 0. 3 0	1 9 0
実施例 1 0	○ 0. 7 0	○ 0. 2 5	1 5 0
実施例 1 1	○ 0. 8 0	○ 0. 3 5	1 0 0

約 5 0 0 0 枚の印刷を行なった時点で、各刷版にインキ汚れは発生せず、十分にコントラストを有する明瞭な印刷物が得られた。

【 0 1 7 7 】 実施例 1 2 ~ 1 8

厚さ 0. 2 mm のアルミ板（住友軽金属（株）製）に、表

< 親水性膨潤層組成（重量部） >

（ 1 ） 表 1 に示された親水性ポリマ

2 8 重量部

（ 2 ） テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル

5 重量部

（ 3 ） 水性ポリマエマルジョン「 A B - 7 3 5 」

6 5 重量部

〔アクリル系エマルジョン：大日本インキ化学工業（株）製〕

（ 4 ） 2 - アミノプロピトリメトキシシラン

2 重量部

（ 5 ） 精製水

9 0 0 重量部

上記の様に塗設した親水性膨潤層上に、実施例 1 と同様の感光性組成物を塗布し、1 0 0 ° C × 3 分間熱処理して感光性組成物 0. 5 g / m<sup>2</sup> を親水性膨潤層中に含浸させた。その後厚さ 1 2 ミクロンの片面マット化二軸延伸ポリプロピレンフィルムをマット化されていない面が該親水性膨潤層と接するようにしてカレンダーローラーを用いてラミネートし、ネガ型の平版印刷用原版を得たのち、実施例 1 と同様の製版処理を経て刷版とした。

得られた刷版のインキ反撥部分に対応した親水性膨潤層

表 5

実験番号	インキ着肉性／初期弾性率 (画線部) (kgf/mm <sup>2</sup> )	インキ反撥性／初期弾性率 (非画線部) (kgf/mm <sup>2</sup> )	吸水率 (%)
実施例 1 2	○ 0. 3 4	○ 0. 0 8	4 4 0
実施例 1 3	○ 0. 6 9	○ 0. 2 1	2 9 0
実施例 1 4	○ 0. 8 3	○ 0. 2 7	3 6 0
実施例 1 5	○ 1. 2 2	○ 0. 4 3	1 0 0
実施例 1 6	○ 0. 4 7	○ 0. 1 2	2 6 0
実施例 1 7	○ 0. 3 3	○ 0. 0 7	4 7 0
実施例 1 8	△ 0. 2 2	○ 0. 0 3	4 9 0

約 5 0 0 0 枚の印刷を行なった時点で、各刷版にインキ汚れは発生せず、十分にコントラストを有する明瞭な印刷物が得られた。

【 0 1 8 1 】 実施例 1 9 ~ 2 2

実施例 3 のラテックスを下記表 6 のポリマに変更した以外は同様にして、感光性平版印刷版を作製した。得られた刷版のインキ反撥部分に対応した親水性膨潤層を水膨潤させた状態で、O s O 4 染色し、TEM（透過型電子

1 に示した親水性ポリマを用いた下記組成物を塗布したのち、1 5 0 ° C × 6 0 分間熱処理して 2 g / m<sup>2</sup> の厚みを有する親水性膨潤層を塗設した。

【 0 1 7 8 】

を水膨潤させた状態で、O s O 4 染色し、TEM（透過型電子顕微鏡）観察した。

【 0 1 7 9 】 観察の結果、図 3 に示されるような親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相から構成された相分離構造を有することが確認された。評価結果を表 5 に示す。

【 0 1 8 0 】

【 表 5 】

顕微鏡）観察した。

【 0 1 8 2 】 観察の結果、図 2 に示されるような各親水性膨潤層が、疎水性ポリマを主成分とする相を連続相とし親水性ポリマを主成分とする相を分散相とする相分離構造を有することが確認された。

【 0 1 8 3 】 評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 8 4 】

【 表 6 】

実験番号	水性エマルジョン
実施例 1 9	アクリル酸 Na - n - ブチルメタクリレート共重合体 組成比: 5 / 9 5 (重量比)
実施例 2 0	アクリル酸 Na - エチルヘキシルメタクリレート - トリエチレングリコールメタクリレート 共重合体 組成比: 5 / 9 5 (重量比)
実施例 2 1	アクリル酸 Na - トリプロパノールメタクリレート 共重合体 組成比: 5 / 9 5 (重量比)
実施例 2 2	ヒドロキシエチルメタクリレート - トリエチレングリコールメタクリレート共重合体 組成比: 3 0 / 7 0 (重量比)

【表 7】

表 7

実験番号	インキ着肉性 / 初期弾性率 (画線部) (kgf/mm <sup>2</sup> )	インキ反撥性 / 初期弾性率 (非画線部) (kgf/mm <sup>2</sup> )	吸水率 (%)
実施例 1 9	○ 0. 3 5	○ 0. 3 0	1 5 0
実施例 2 0	○ 0. 6 6	○ 0. 2 8	2 0 0
実施例 2 1	○ 0. 8 0	○ 0. 2 7	1 1 0
実施例 2 2	○ 0. 9 0	○ 0. 3 5	9 0

約 5 0 0 0 枚の印刷を行なった時点で、各刷版にインキ汚れは発生せず、十分にコントラストを有する明瞭な印刷物が得られた。

#### 【0185】実施例 2 3

実施例 1 に用いた平版印刷版と通常の P S 版 ( F N S ; 富士写真フィルム (株) 製) を露光、現像処理して刷版としたものを、同じ版胴に装着し、湿し水として市販の精製水を供給しながら実施例 1 と同様にして印刷を行った。

【0186】湿し水の供給量を標準条件から増量した場合、P S 版を用いた部分では、画線部のインキ濃度が極

端に低下し、いわゆる「水負け」によるインキの着肉不良が発生した。一方、実施例 1 に用いた平版印刷版を用いた部分では、着肉不良の程度が軽微であった。

【0187】また、湿し水の供給量を標準条件から減量した場合、P S 版を用いた部分では、全面にインキ汚れが発生した。一方、実施例 1 に用いた平版印刷版を用いた部分では、良好な印刷物が得られた。なお、湿し水の供給量は印刷機のダイヤル目盛り値にて相対的に比較した。評価結果を表 8 に示す。

#### 【0188】

【表 8】

表 8

湿し水量 (ダイヤル目盛り)	印刷物の状態	
	実施例 1 の印刷版	P S 版
標準条件 (4 ~ 6)	◎	◎
増量 (7. 5)	○	× (水負け)
減量 (3)	◎	× (全面汚れ)

#### 【0189】

【発明の効果】本発明の平版印刷版は、相分離構造を有する親水性膨潤層を非画線部として使用しているため、わずかな湿し水の給水量で効率良くインキを反撥することができ、湿し水のコントロール幅が拡大される。また、湿し水に通常添加されるイソプロパノールなどの溶剤を用いることなく、印刷が可能となる。

【0190】本発明の感光性平版印刷版から感光性化合物の助けを借りて画像形成を行なった場合、従来の P S

版に必要な物理的現象が一切不要で製版工程が極めて簡便となる。またインキ反撥性を発現するために必要な基板への特殊な表面処理も不要であるため、安価な感光性平版印刷版を製造することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

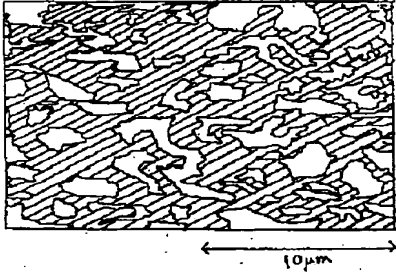
【図 1】本発明にかかる平版印刷版の親水性膨潤層の相分離構造の一例を表す。

【図 2】本発明にかかる平版印刷版の親水性膨潤層の相分離構造の一例を表す。

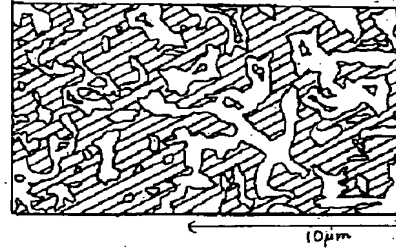
【図 3】 本発明にかかる平版印刷版の親水性膨潤層の相

分離構造の一例を表す。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

